

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2006, том 48, № 5, с. 859–863

УДК 541.64:542.954

НОВЫЕ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИИМИДЫ

© 2006 г. А. Л. Русанов*, Д. Ю. Лихачев**, Л. Г. Комарова*, С. А. Шевелев***,
М. Д. Дутов***, И. А. Вацадзе***

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

**Национальный автономный университет Мексики
04510 Мехико-Сити, Внешнее кольцо, Мексика

***Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук
119992 Москва, Ленинский пр., 47

Поступила в редакцию 05.07.2005 г.
Принята в печать 07.12.2005 г.

Новые карбоксилсодержащие полиимиды получены взаимодействием 3,5-диамино-4'-карбоксидифенилоксида с диангидридами ряда ароматических тетракарбоновых кислот. Синтезированные полиимиды сочетают растворимость в органических растворителях с высокими вязкостными и термическими характеристиками.

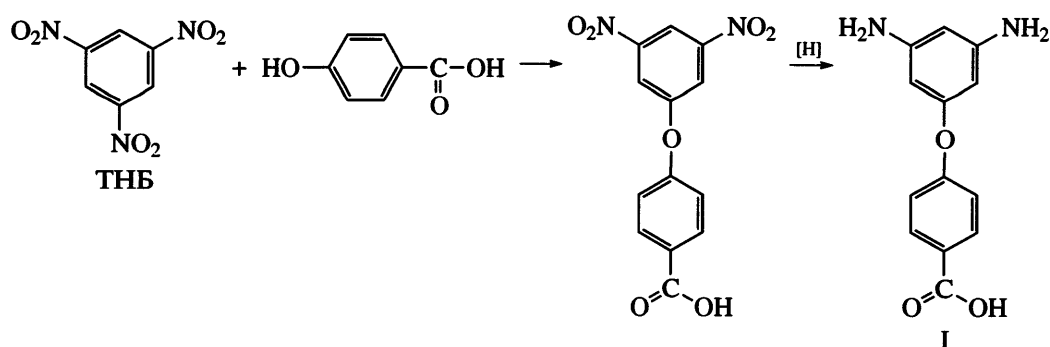
В последнее десятилетие наблюдается заметное расширение областей применения полиимидов. Наряду с использованием в качестве термостойких полимерных материалов [1, 2] их начинают применять в качестве функциональных полимеров – фоточувствительных резистов [3], газоразделительных мембран [4], нанопористых материалов с низкими диэлектрическими постоянными [5] и пленок для выравнивания жидких кристаллов [6].

Наличие в ПИ функциональных групп приводит к модификации их свойств и дальнейшему расширению возможных областей применения. ПИ, содержащие карбоксильные группы, используют как микрофильтрационные мембраны, ионообменные смолы и фоточувстви-

тельные материалы [7–9]. Учитывая интерес к карбоксилсодержащим ПИ, в настоящем сообщении приведены сведения о синтезе нового диамина, содержащего карбоксильную группу, и некоторые свойства ПИ на его основе.

Новый карбоксилсодержащий диамин 3,5-диамино-4'-карбоксидифенилоксид (I) был получен на основе простейшего производного 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) [10, 11] – 1,3,5-тринитробензола (ТНБ) путем взаимодействия последнего с *n*-оксибензойной кислотой в условиях, приводящих к замене одной нитрогруппы на *n*-карбоксифеноксильный остаток [12], восстановления полученного 3,5-динитро-4'-карбоксидифенилоксида, проведенного по аналогии с работой [13], до соединения I:

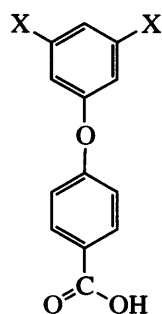
E-mail: komarova@ineos.ac.ru (Комарова Людмила Григорьевна).



Соединение I является изомером 2,4-диамино-4'-карбоксидифенилоксида [13], однако 4-карбоксифеноксильный заместитель в нем не экранирует аминогруппу и, таким образом, не препятствует протеканию поликонденсационного процесса.

Взаимодействие TNB с эквимольным количеством *p*-оксibenзойной кислоты осуществляли в условиях ароматического нуклеофильного замещения в среде *N*-метил-2-пирролидона (МП) в присутствии K_2CO_3 при 80°C. Продукт реакции очищали перекристаллизацией из $CHCl_3$, $T_{пл} =$

Таблица 1. Некоторые характеристики соединений общей формулы



X	Элементный анализ ($\frac{\text{найденно}}{\text{вычислено}}$), %			ИК-спектры ν , cm^{-1}	ЯМР ^1H -спектры δ , м.д.
	C	H	N		
NO_2	$\frac{50.87}{51.31}$	$\frac{2.41}{2.65}$	$\frac{9.82}{9.21}$	1680 (C=O) 1532 (NO_2) 1346 (NO_2) 1280 (C–O–C) 1070 (C–O–C) 1616 (ароматика) 72 (ароматика)	7.70–9.25 (ароматика) 13.09 (карбоксил)
NH_2	$\frac{63.44}{63.93}$	$\frac{4.76}{4.91}$	$\frac{12.11}{11.47}$	3376 (N–H) 1670 (C=O) 1604 (NH) 1280 (C–O–C) 1070 (C–O–C) 1616 (ароматика) 1572 (ароматика)	6.50–7.90 (ароматика) 5.4 (NH_2) 13.10 (COOH)

= 198–200°C, что соответствовало литературным данным [12]; выход 50%.

Восстановление 3,5-динитро-4'-карбоксидифенилоксида проводили путем каталитического гидрирования в автоклаве в метаноле при 80°C в течение 4 ч с использованием в качестве катализатора Pd/C (5%). Продукт очищали перекристаллизацией из смеси метанол : вода = 1 : 1, $T_{пл} = 182\text{--}184^\circ\text{C}$, выход 78%.

Строение синтезированных продуктов было подтверждено данными элементного анализа, а также ИК- и ЯМР-спектроскопии (табл. 1).

В ИК-спектре 3,5-динитро-4'-карбоксидифенилоксида содержатся максимумы поглощения в областях 1680 cm^{-1} (C=O карбоксила), 1530 и 1346 cm^{-1} (NO_2), 1280 и 1070 cm^{-1} (C–O–C), 1616 и 1572 cm^{-1} (ароматика).

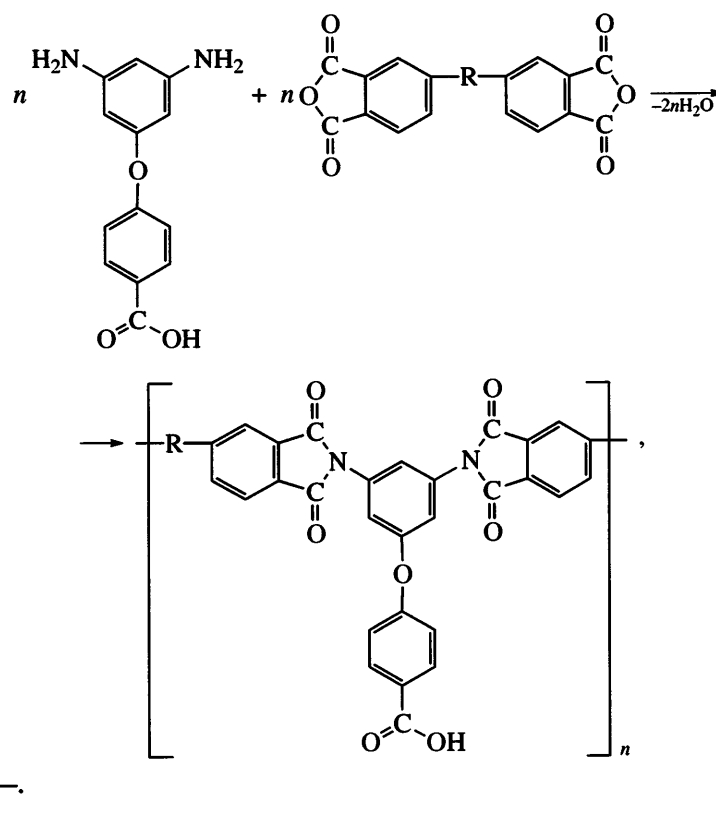
В спектре ЯМР ^1H 3,5-динитро-4'-карбоксидифенилоксида наблюдаются хим. сдвиги в области 7.50–9.25 м.д., относящиеся к ароматическим про-

тонам, и в области 13.09 м.д., соответствующие протонам карбоксильной группы.

В ИК-спектре 3,5-диамино-4'-карбоксидифенилоксида имеются максимумы поглощения в областях 1670 cm^{-1} (C=O карбоксила), 3376 и 1604 cm^{-1} (NH), 1280 и 1070 cm^{-1} (C–O–C), 1616 и 1572 cm^{-1} (ароматика).

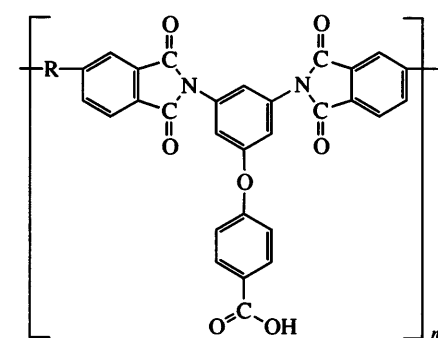
В спектре ЯМР ^1H 3,5-диамино-4'-карбоксидифенилоксида наблюдаются хим. сдвиги в области 6.50–7.80 м.д., относящиеся к ароматическим протонам, в области 5.4 м.д., соответствующие протонам аминогрупп, и в области 13.10 м.д., отвечающие протонам карбоксильной группы.

Карбоксилсодержащие ПИ синтезировали взаимодействием соединения I с диангидами ароматических тетракарбоновых кислот (3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой, 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой, 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой) в соответствии со схемой



В качестве общего метода синтеза карбоксилсодержащих ПИ по аналогии с работами [14–16] была выбрана реакция высокотемпературной полициклоконденсации (180°C) в среде *m*-крезола с использованием катализатора изохинолина.

Реакции синтеза ПИ протекали гомогенно и приводили к образованию полимеров с высокими вязкостными характеристиками (табл. 2). Достижение высоких вязкостных характеристик у рассматриваемых полимеров может быть обуслов-

Таблица 2. Некоторые характеристики карбоксилированных ПИ общей формулы

R	$\eta_{\text{пр}}$ (0.5%, МП), дл/г	T_c , °C	$T_{10\%}$ (ТГА)
Отсутствует	1.46	340	550
O	1.08	305	530
$\text{C}=\text{O}$	1.25	325	500

лено наличием в соединении I и образующихся полимерах карбоксильных групп, так как известно, что азотсодержащие гетероциклы в сочетании с бензойной кислотой являются эффективными катализаторами реакций полиамидирования [17, 18].

Строение синтезированных ПИ было подтверждено данными спектроскопии ИК и ЯМР ^1H . В частности, в ИК-спектрах всех синтезированных полимеров содержатся максимумы поглощения в областях 1775 (несимметричные колебания $\text{C}=\text{O}$ имида), 1716 (симметричные колебания $\text{C}=\text{O}$ имида), 1376 ($\text{C}-\text{N}$ имидного цикла) и 730 см^{-1} (деформационные колебания имидного цикла). О наличии карбоксильных групп в ПИ свидетельствует сигнал протона карбоксильной группы в области слабых полей ($\delta = 13.1$ м.д.) в ЯМР ^1H -спектрах ПИ, снятых в $\text{DMSO}-d_6$.

Синтезированные ПИ демонстрируют хорошую растворимость в полярных апротонных растворителях – ДМФА, ДМАА, МП, а при нагревании – в *m*-крезоле. Особый интерес с практической точки зрения представляет растворимость полученных ПИ в гидроокиси тетраметиламмония, поскольку этот растворитель все шире применяют в микролитографии [9].

Растворимость полученных ПИ в сочетании с их высокими вязкостными характеристиками

позволила получить на их основе прочные прозрачные пленки.

Термические характеристики ПИ исследовали с помощью методов ДСК и ТГА. Определение температур стеклования ПИ, осуществленное методом ДСК в среде азота при скорости нагревания 10 град/мин, показало, что они находятся в интервале 305–340°C, причем в зависимости от “мостиковых” групп в диангиридах образуют ряд $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, находящийся в согласии с литературными данными [19].

При исследовании термической стабильности ПИ методом ТГА (азот, $\Delta T = 10$ град/мин) обнаружено, что деструкция полимеров протекает в две стадии: при 420–450°C наблюдается потеря массы, связанная с декарбоксилированием карбоксильных групп, а при 500–550°C – 10%-ная потеря массы, обусловленная деструкцией основных цепей ПИ.

Потенциальными материалами на основе полученных ПИ являются ионообменные мембраны, газоразделительные мембраны и катализаторы (полученные в результате иммобилизации металлических кластеров).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polyimides / Ed. by Wilson D., Stenzenberger H.D. Hergenrother P.M. New York: Chapman and Hall, 1990.
2. Polyimides: Fundamentals and Applications / Ed. by Ghosh M.K., Mittal K.L. New York: Marcel Dekker, 1966.
3. Photosensitive Polyimides: Fundamentals and Applications / Ed. by Horie K., Yamashita T. Lancaster: Technomic Publ. Co., 1995.
4. Kim H.-S., Kim Y.-H., Ahn S.-K., Kwon S.-K. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 7. P. 2327.
5. Hedrick J.L., Dipietro R., Plummer C.J., Hilborn J., Jerome R. // *Polymer*. 1996. V. 37. P. 5229.
6. Chae B., Kim S.B., Lee S.W., Kim S.I., Choi W., Lee B., Ree M., Lee K.H., Jang J.C. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 27. P. 10119.
7. Eastmond G.S., Gibbs M., Pacynko W.F., Paprotny J. // *J. Membr. Sci.* 2002. V. 207. № 1. P. 29.
8. Lee H.-R., Lee Y.-D. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1989. V. 27. № 5. P. 1481.

9. Fumishima T., Hosokawa K., Oyama T., Iijima Y., Tomoi M., Itadaki H. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2001. V. 39. № 4. P. 934.
10. Rusanov A.L., Komarova L.G., Tartakovskiy V.A., Shevelev S.A. // *Recent Progress in Polycondensation* / Ed. by Matsumoto T. Trivandrum: Research Signpost, 2002. P. 117.
11. Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Лухачев Д.Ю., Шеверев С.А., Тартаковский В.А. // *Успехи химии*. 2003. Т. 72. № 10. С. 1011.
12. Shevelev S.A., Dutov M.D., Vatsadze I.A., Serushkina O.V., Rusanov A.L., Andrievskii A.A. // *Mendelev Commun.* 1995. № 2. P. 157.
13. Kulkarni M., Kothawade S., Arabale G., Wagh D., Vijayamohanan K., Kulkarni R.A., Vernekar S.P. // *Polymer*. 2005. V. 46. P. 3669.
14. Rusanov A.L., Tartakovskiy V.A., Shevelev S.A., Dutov M.D., Vatsadze I.A., Serushkina O.V., Komarova L.G., Prigozhina M.P., Bulycheva E.G., Elshina L.B. // *Polymer*. 2000. V. 41. P. 5021.
15. Rusanov A.L., Komarova L.G., Shevelev S.A., Prigozhina M.P., Shevelev S.A., Dutov M.D., Vatsadze I.A., Serushkina O.V. // *React. Polym.* 1996. V. 30. P. 279.
16. Rusanov A.L., Komarova L.G., Shevelev S.A., Prigozhina M.P., Shevelev S.A., Dutov M.D., Vatsadze I.A., Serushkina O.V. // *Macromol. Symp.* 1997. V. 122. P. 123.
17. Sek D., Pijet P., Wanic A. // *Polymer*. 1992. V. 33. P. 190.
18. Sek D., Wanic A., Schab-Balcerzak E. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1997. V. 35. № 3. P. 539.
19. Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970.

New Carboxyl-Containing Polyimides

**A. L. Rusanov^a, D. Yu. Likhachev^b, L. G. Komarova^a, S. A. Shevelev^c,
M. D. Dutov^c, and I. A. Vatsadze^c**

^a Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

^b National Autonomous University of Mexico,
04510 Mexico City, Outer Circle, Mexico

^c Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 47, Moscow, 119992 Russia

Abstract—New carboxyl-containing polyimides have been synthesized by the interaction of 3,5-diamino-4'-carboxydiphenyl oxide with some aromatic tetracarboxylic acid dianhydrides. The title polyimides combine solubility in organic solvents with high viscosity and good thermal characteristics.